

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2583221号

(45)発行日 平成9年(1997)2月19日

(24)登録日 平成8年(1996)11月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		7416-2H	B 4 1 M 5/26	X
G 1 1 B 7/24	5 1 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 1

発明の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願昭61-302937

(22)出願日 昭和61年(1986)12月19日

(65)公開番号 特開昭63-155442

(43)公開日 昭和63年(1988)6月28日

(73)特許権者 999999999

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 吉富 敏彦

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成  
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 佐々木 淳

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成  
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 藤森 俊成

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成  
工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Te}_{100-x}(\text{Ce}_{1-y}\alpha_y)_x$

(式中 $\alpha$ はTi、Au、Pb、Pt、Pdのうち少なくとも1種の元素、 $x$ 、 $y$ は夫々 $10 < x < 25$ 、 $0 < y < 1.0$ の値を表わす)

で表わされる合金膜を記録層として有し、かつ該合金膜の上面に誘電体膜を設けたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 該誘電体膜が、厚さ10~500nmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は光記録媒体に関するものである。詳しくは情報記録、再生、消去の可能な光記録媒体に関するもの

2

である。

【従来の技術及びその問題点】

光記録媒体としては一度のみ記録の可能なライト・ワンス (Write once) 型のディスクが先行して開発されている。

また、記録、再生、消去が可能な光ディスク媒体としては光磁気記録方式及び相変化型記録方式が主に開発されつつある。

相変化型記録方式においては記録媒体のアモルファス状態と結晶状態の2つの状態における光反射率の差を利用してレーザービームを用いてビットの形で記録される。

この記録においては、記録膜を初期に結晶化させておき膜に対しレーザービームを局所的に照射し、融点以上に加熱した後急冷することにより、レーザービーム照射

部分をアモルファス状態に転移してビット情報を記録する。消去はレーザー照射部分の温度が結晶化温度以上でかつ、融点以下になるようにレーザーのパワー及び照射時間をコントロールしてアモルファス→結晶転移を起こさせる事によって行なわれる。

従来相変化型の書き換え可能な記録媒体としては $\text{TeO}_x$ をマトリックスとしてTe、Ge、Snなどの添加物を加えた材料や、TeSeを中心とした合金材料が使用されてきた。

$\text{TeO}_x$ を用いた材料では酸素濃度のコントロールが難しいだけでなく、不純物元素の存在に伴ない、再現性の良い膜組成を得る事が難しい。またSeを混入させた合金では、一般に光吸収が減少するため、高パワーの半導体レーザーが必要である。

従来のTeを含む合金系では一般に消去過程（アモルファス→結晶）即ち結晶化に時間がかかるため消去のためのレーザービームを長円化する必要が生ずるなど光ヘッドへの負担が大きい。現状ではTeGeSn合金において最短の結晶化時間を示している。これは $\text{TeO}_x$ 系材料にも云え、総じて、結晶化速度の向上が相変化型記録媒体開発の大きな課題である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は従来の相変化型記録媒体における上述の問題点を改善すべくおこなわれたものであり、くり返し書き込み、再生、消去を可能とする光記録媒体を提供するものである。

一般にTe系合金としてはアモルファス相の安定性と結晶化速度を速めるという2つの相反する要求をみたすためTeを母体としてアモルファス安定化添加元素としてGeやSeを加えている。本発明者らの実験の結果光記録媒体としてはアモルファス→結晶間の光反射率の差を大きくするためGeの添加が最も有効であることがわかった。従って材料開発としてはTeGe合金をもとに結晶化速度を早めるべく添加元素を選定する事により行なつた。

本発明者はTeGe合金においてこのような目的に適する材料について研究した結果、下記の一般式で表わされる組成を有する合金を記録層として用い、その上面に誘電体膜を設けることにより目的を達成した。



（式中 $\alpha$ はTi、Au、Pb、Pt、Pdの少なくとも一種の元素、 $x$ は $10 < x < 25$ 原子%、 $y$ は $0 < y < 1.0$ の値を表わす。）

上記した組成のTe系合金においてアモルファス安定性が高く結晶化速度の速いとされていたTeGeSn合金よりも速い結晶化速度が観測された。

$x$ が10以下では結晶化温度が低すぎでアモルファス状態の安定性が不良となり、25以上では結晶化温度が高すぎて、消去に要するレーザーのパワーを過大にせねばならなくなる。

本発明による光記録媒体は、上記の組成を有する合金を真空蒸着や、スパッタリングなど通常の薄膜形成装置

により作製すれば良い。

基板としては通常、PMMA（ポリメチルメタクリレート）やPC（ポリカーボネイト）のような低熱伝導性材料が該基板への熱の散逸を防ぐ目的からみて望ましいが、ガラス基板など熱伝導性の良いものを用いることもでき、その場合は基板上に感光性樹脂等の有機物膜を形成した熱の散逸を防ぐのが好ましい。通常ガラス基板上に有機物膜を形成した場合にはレーザー光照射に伴う該有機物膜の熱劣化を防止したり、有機物膜の断熱性による記録媒体温度の急上昇熔融を防止するため該有機物膜上に $\text{SiO}_2$ などの誘電体膜を形成する。誘電体膜の厚みは通常10～500nm程度で良い。

記録媒体を成膜後にはオーバーコートとして前述の誘電体膜を記録膜の上面に形成し、これにより記録媒体へのダメージ（穴形成）を防いだり、記録媒体温度の急上昇を防ぐ。通常媒体を保護するため有機物質系膜を更にオーバーコートするのが良い。

〔実施例〕

実施例1～6、比較例1

20 基板として、スライドガラスの表面に感光性樹脂を塗布し、紫外線を照射して硬化させた樹脂膜厚数10 $\mu\text{m}$ の下引層を有するガラス基板を用いた。

該ガラス基板をRFスパッタリング装置に導入し、まず、 $\text{SiO}_2$ をターゲットとしてスパッタリングを行い $\text{SiO}_2$  3000Åの保護下引層を形成した。

30 次いで、Teターゲット上に合金添加物であるGe及びTi、Au、Pb、Pt、Pdのいずれかからなる金属片を所定の比率に配置し、RFスパッタリングにより10Å/秒の速度で記録膜を製膜した。得られた記録層の組成は表1に示した。

更に該記録層上に上面保護層として $\text{SiO}_2$ の3000Åの膜を形成し、光記録媒体とした。

得られた光記録媒体をX線回折により分析したところピークが表われず、アモルファス相であることが確認された。

得られた光記録媒体のレーザービームによる書込を第1図に示す装置を用いて行ない書込能力を判定した。

40 図1に示した装置において半導体レーザー（波長830nm）からの光はレンズにより記録媒体面に焦点があわされ、パルスジェネレーターにより照射パワー及び照射時間が制御された矩形波状の光によりアモルファス→結晶転移をおこさせる。アモルファス→結晶転移は照射スポットの反射率変化して読みとられる。図2に印加されたレーザーパワーの波形、及び該レーザー光パルス照射に伴う記録媒体のビットの反射率変化の代表例を示す。

第1にTeGe合金に第3元素としてTi、Au、Pb、Pt、Pdを添加した時の組成及び結晶化に要した時間を示す。この表で結晶化に伴う反射率の上昇は結晶化終了付近ではゆるやかになるため結晶化時間の目安としてアモルファス状態における反射率を $R_a$ 、結晶状態における反射

率をRcとしたときRc-Raの80%の値を示す時間とした。これを $t_x$  (80%)と表わす。

表1において、照射レーザーパワーは2mWで一定としている。前述の誘電体保護膜の厚さを薄くしたり、レーザーパワーを記録媒体の融点に達しない範囲内で大きくする事により結晶化時間は更に短くする事が可能であると思われる。

比較例1としてTeGe合金にSnを添加した場合を示す。表1に $t_x$  (80%)の値を示した。

表 1

	第3 元素	組成%	$t_x$ (80%)
実施例1	Ti	$Te_{85}(Ge_{0.67}Ti_{0.33})_{15}$	$8.0\mu s$
// 2	Pb	$Te_{85}(Ge_{0.67}Pb_{0.33})_{15}$	$5.5\mu s$
// 3	Pt	$Te_{85}(Ge_{0.67}Pt_{0.33})_{15}$	$7.0\mu s$
// 4	Pd	$Te_{85}(Ge_{0.67}Pd_{0.33})_{15}$	$7.6\mu s$
// 5	Au	$Te_{85}(Ge_{0.67}Au_{0.33})_{15}$	$4.0\mu s$
// 6	//	$Te_{80}(Ge_{0.5}Au_{0.5})_{20}$	$5.5\mu s$
比較例1	Sn	$Te_{85}(Ge_{0.67}Sn_{0.33})_{15}$	$12\mu s$

照射レーザーパワー2mW

# \*〔発明の効果〕

本発明にかかる光記録媒体は、従来の相変化型記録媒体に比べ消去時間をより短くする事が可能である。

## 〔図面の簡単な説明〕

図1は本発明にかかる薄膜のアモルファス状態を結晶化させるためのレーザーパルス照射装置の概略図である。

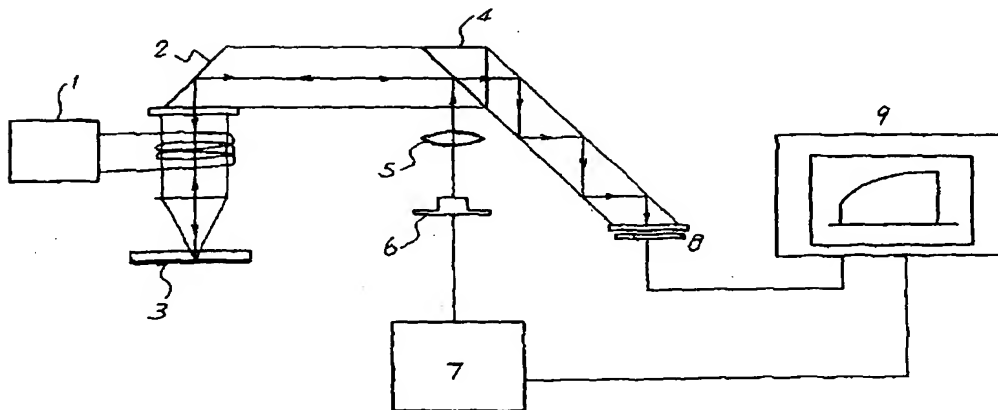
図2は図1に示した装置により消去結晶化させた際の印加したレーザービームパルス(a)及び反射率を電圧出力に変換した時のレーザービームパルス照射に伴う反射率変化の典型的な図を示している。

1はレーザービームを記録媒体膜上へ焦点あわせするためのサーボ用DC電源、2はレーザー光を反射させるミラー、3は試料、4は光ビームスプリッター、5はレンズ、6は半導体レーザー素子、7はパルスジネレータ、8はPINタイプの光センサー、9はシンクロスコープを表わす。

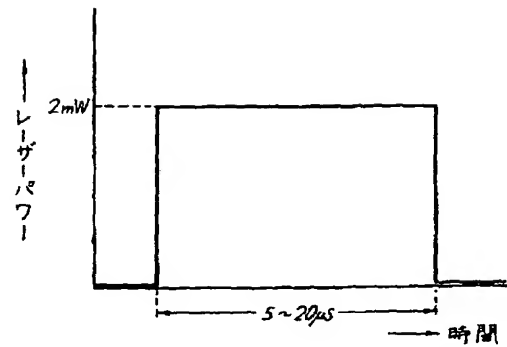
20

\*

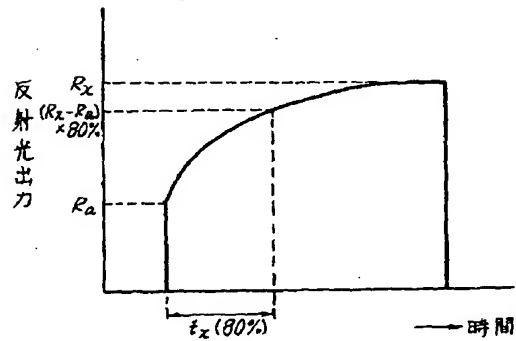
【第1図】



【第2図】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 裕子

横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成  
工業株式会社総合研究所内

(56)参考文献

特開 昭62-19490 (J.P., A)

特開 昭62-209741 (J.P., A)

特開 昭61-2593 (J.P., A)

特開 昭61-152487 (J.P., A)

特開 昭62-202345 (J.P., A)

特開 昭62-222442 (J.P., A)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-155442

(43)Date of publication of application : 28.06.1988

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 61-302937

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 19.12.1986

(72)Inventor : YOSHITOMI TOSHIHIKO

SASAKI ATSUSHI

FUJIMORI TOSHINARI

ITO HIROKO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To facilitate repeated writing, reproducing and erasing by using a TeGe alloy having a specific compsn. as a recording layer.

**CONSTITUTION:** The alloy film expressed by  $\text{Te}_{100-x}(\text{Ge}_{1-y}\alpha y)_x$  is used as the recording layer. (In the formula,  $\alpha$  is at least one kind of the element among Ti, Au, Cu, Pb, Pt, Bi, and Pd and  $x$  denotes  $10 < x < 25 \text{ atom\%}$ ,  $y$  denotes  $0 < y < 1.0 \text{ value.}$ ) This optical recording medium is prepd. by a thin film forming device such as vapor deposition or sputtering of the alloy having the above- mentioned compsn. The shortening of the erasing time is thereby permitted.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1]  $\text{Te}_{100-x}(\text{germanium})_y$  x (as for the inside alpha of a formula, at least one sort of elements, x, and y express the value of  $10 < x < 25$  and  $0 < y < 1.0$  among Ti, Au, Pb, Pt, and Pd, respectively)

The optical recording medium characterized by coming out, and having the alloy film expressed as a record layer, and preparing a dielectric film in the upper surface of this alloy film.

[Claim 2] An optical recording medium given in the 1st term of a patent claim to which this dielectric film is characterized by being 10-500nm in thickness.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [Industrial Application]

this invention relates to an optical recording medium. It is related with the detailed possible optical recording medium of informational record, reproduction, and elimination.

#### [Description of the Prior Art]

As an optical recording medium, only at once, the possible write-once (Write once) type disk of record precedes, and is developed.

Moreover, as an optical disk medium in which record, reproduction, and elimination are possible, a magneto-optic-recording method and a phase-change type recording method are mainly being developed.

In a phase-change type recording method, it is recorded in the form of a bit using a laser beam using the difference of the rate of a light reflex in the amorphous state of a record medium, and two states of a crystallized state.

In this record, by crystallizing record film in early stages, and quenching, after irradiating a laser beam locally and heating it to a film beyond the melting point, a laser-beam irradiation portion is transferred to an amorphous state, and bit information is recorded. The temperature of a laser radiation portion is more than crystallization temperature, and, therefore, elimination is carried out to controlling the power and irradiation time of laser and making amorphous -> crystal transition cause so that it may become below the melting point.

The material which added additives, such as Te, germanium, and Sn, by making TeOx into a matrix as a record medium which can rewrite a phase-change type conventionally, and the charge of an alloy centering on TeSe have been used.

It is difficult control of an oxygen density to be not only difficult, but to acquire the film composition with sufficient repeatability with existence of an impurity element with the material using TeOx.

Moreover, in order that an optical absorption may generally decrease, high-power semiconductor laser is required of the alloy in which Se was made to mix.

By the alloy system containing conventional Te, the burden to an optical head -- the need that generally time ellipse-izes the laser beam for elimination in elimination process (amorphous -> crystal), i.e., crystallization, for this reason arises -- is large. The present condition shows the shortest crystallization time in a TeGeSn alloy. This can also be said to TeOx system material and improvement in crystallization speed is the big technical problem of phase-change type record-medium development generally.

#### [Means for Solving the Problem]

this invention is performed that the above-mentioned trouble in the conventional phase-change type record medium should be improved, and offers the optical recording medium which enables repetition writing, reproduction, and elimination.

In order to fill two conflicting requirements of generally stability and crystallization speed as a Te system alloy, germanium and Se are added by making Te into an amorphous stabilization alloying

element as a parent. [ of an amorphous phase ] It is \*\* and \*\* that addition of germanium is the most effective in order to enlarge the difference of the rate of a light reflex during an amorphous-crystal as an optical recording medium as a result of an experiment of this invention persons. Therefore, it is \*\*\*\*\* by selecting an alloying element bringing crystallization speed forward based on a TeGe alloy as material development.

this invention person attained the purpose by preparing a dielectric film in the upper surface, using the alloy which has the composition expressed with the following general formula as a record layer, as a result of inquiring about the material which is suitable for such a purpose in a TeGe alloy.

$\text{Te}_{100-x}(\text{germanium})_y\text{-alloy}$  X (a kind of element of Ti, Au, Pb, Pt, and Pd and x [ at least ] express  $x < 10 < 25$  atom %, and, as for the inside alpha of a formula, y expresses the value of  $0 < y < 1.0$ .)

A crystallization speed quicker than the TeGeSn alloy with which amorphous stability was made it is high and quick [ crystallization speed ] in Te system alloy of the above-mentioned composition was observed.

x must make excessive power [ that crystallization temperature is low ] of the laser which it elapses, it comes out and the stability of an amorphous state becomes poor, crystallization temperature is too high at 25 or more, and elimination takes or less by ten.

The optical recording medium by this invention should just produce the alloy which has the above-mentioned composition by vacuum deposition and the usual thin film deposition systems, such as sputtering.

Although low-fee conductivity material like PMMA (polymethylmethacrylate) or PC (polycarbonate) is usually desirable as a substrate, in view of the purpose which prevents dissipation of the heat to this substrate, it is desirable to prevent dissipation of the heat which could also use thermally conductive good things, such as a glass substrate, and formed organic substance films, such as a photopolymer, on the substrate in that case. Usually, when an organic substance film is formed on a glass substrate, in order to prevent the heat deterioration of this organic substance film in accordance with laser beam irradiation or to prevent sudden rise melting of the degree of record intermediation temperature by the adiabaticity of an organic substance film, dielectric films, such as  $\text{SiO}_2$ , are formed on this organic substance film. The thickness of a dielectric film is usually good at about 10-500nm.

In after forming a record medium, the above-mentioned dielectric film as an overcoat is formed in the upper surface of record film, this prevents the damage (hole formation) to a record medium, or a sudden rise of the degree of record intermediation temperature is prevented. Usually, in order to protect a medium, it is good to carry out the overcoat of the organic substance system film further.

[Example]

Examples 1-6, example 1 of comparison As a substrate, the photopolymer was applied on the surface of slide glass, and the glass substrate which has 10 micrometers of resin thickness numbers of undercoating layers which ultraviolet rays were irradiated [ numbers ] and stiffened them was used.

This glass substrate was introduced into RF sputtering system, first, sputtering was performed by having used  $\text{SiO}_2$  as the target, and the protection undercoating layer of  $\text{SiO}_2$ 3000A was formed.

Subsequently, the piece of a metal which consists of either germanium which is an alloy additive, and Ti, Au, Pb, Pt and Pd on Te target has been arranged into the predetermined ratio, and record film was produced by 10A/second in speed by RF sputtering. Composition of the obtained record layer was shown in Table 1.

Furthermore, the 3000A film of  $\text{SiO}_2$  was formed as an upper surface protective layer on this record layer, and it considered as the optical recording medium.

When the X diffraction analyzed the obtained optical recording medium, a peak did not appear, but it was checked that it is an amorphous phase.

The writing by the laser beam of the obtained optical recording medium was performed using the equipment shown in a view 1, and write-in capacity was judged.

The light from semiconductor laser (wavelength of 830nm) is united with a record-medium side in a focus with a lens, and makes amorphous -> crystal transition cause in the equipment shown in drawing 1 by the light of the shape of a square wave by which irradiation power and irradiation time were



controlled by PAL SUJIYUNERETA. amorphous -- an irradiation spot carries out reflection factor change, and -> crystal transition is read The wave of the laser power impressed to drawing 2 and the example of representation of reflection factor change of the bit of the record medium accompanying this laser optical pulse irradiation are shown.

The time which the composition and crystallization when adding Ti, Au, Pb, Pt, and Pd as the 3rd element took is shown in a TeGe alloy the 1st. Near the crystallization end, since elevation of the reflection factor accompanying crystallization became loose, when a reflection factor [ in / Ra and a crystallized state / for the reflection factor in an amorphous state ] was set to Rc as the eye and \*\* of crystallization time, it was made into time to show 80% of value of Rc-Ra in this table. This is expressed as tx (80%).

In Table 1, the irradiation laser power supposes that it is fixed by 2mW. It is thought by making thin thickness of the above-mentioned dielectric protective coat, or enlarging a laser power within limits which do not reach the melting point of a record medium that crystallization time can be shortened further.

The case where Sn is added is shown in a TeGe alloy as an example 1 of comparison. The value of tx (80%) was shown in Table 1.

表 1

	第3 元素	組成%	$t_x$ (80%)
実施例 1	Ti	$\text{Te}_{85}(\text{Ge}_{0.67}\text{Ti}_{0.33})_{15}$	$8.0\mu\text{s}$
// 2	Pb	$\text{Te}_{85}(\text{Ge}_{0.67}\text{Pt}_{0.33})_{15}$	$5.5\mu\text{s}$
// 3	Pt	$\text{Te}_{85}(\text{Ge}_{0.67}\text{Pt}_{0.33})_{15}$	$7.0\mu\text{s}$
// 4	Pd	$\text{Te}_{85}(\text{Ge}_{0.67}\text{Pd}_{0.33})_{15}$	$7.6\mu\text{s}$
// 5	Au	$\text{Te}_{85}(\text{Ge}_{0.67}\text{Au}_{0.33})_{15}$	$4.0\mu\text{s}$
// 6	//	$\text{Te}_{80}(\text{Ge}_{0.5}\text{Au}_{0.5})_{20}$	$5.5\mu\text{s}$
比較例 1	Sn	$\text{Te}_{85}(\text{Ge}_{0.67}\text{Sn}_{0.33})_{15}$	$12\mu\text{s}$

照射レーザーパワー2mW

#### [Effect of the Invention]

The optical recording medium concerning this invention can shorten a blanking time more compared with the conventional phase-change type record medium.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

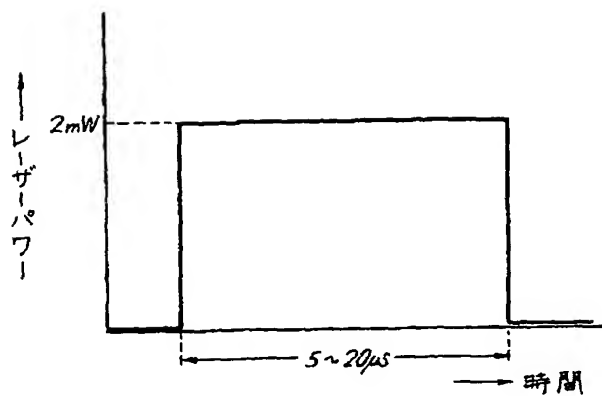
[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1 is the schematic diagram of the laser pulse irradiation equipment for crystallizing the amorphous state of the thin film concerning this invention. Drawing 2 shows typical drawing of the reflection factor change accompanying the laser-beam pulse irradiation when changing into a voltage output the laser-beam pulse (a) and reflection factor at the time of carrying out elimination crystallization with the equipment shown in drawing 1 which were impressed.

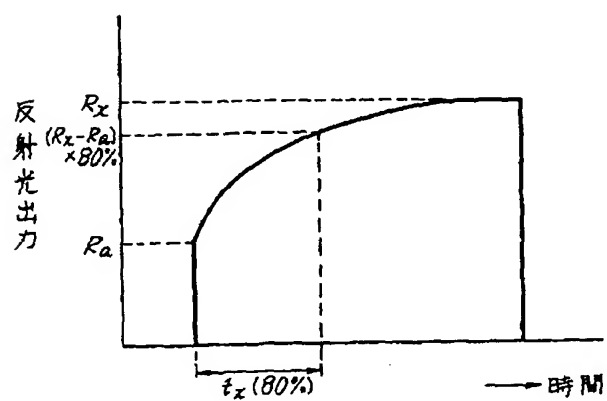
the DC power supply for servoes for 1 carrying out focal \*\*\*\*\* of the laser beam to up to a record intermediation body membrane, the mirror in which 2 reflects a laser beam, and 3 -- a sample and 4 -- in a semiconductor laser element and 7, PAL SUJIYUNERETA and 8 express a PIN type photosensor, and, as for an optical beam splitter and 5, 9 expresses [ a lens and 6 ] a synchroscope

---

[Translation done.]



(a)



(b)

[Translation done.]